

POLYETHER-IMPRESSION MATERIAL AND METHOD FOR ITS PREPARATION AND USE

Patent Number: US5086148

Publication date: 1992-02-04

Inventor(s): GUGGENBERGER RAINER (DE); ELLRICH KLAUS (DE); GASSER OSWALD (DE); JOCHUM PETER (DE); LECHNER GUNTHER (DE); ZAHLER WOLF-DIETRICH (DE)

Applicant(s): ESPE STIFTUNG (DE)

Requested Patent: DE3838587

Application Number: US19890435994 19891114

Priority Number (s): DE19883838587 19881114

IPC Classification: C08G77/06

EC Classification: A61K6/10, A61K6/10B

Equivalents: AU4460289, AU624192, CA2002807, EP0369394, A3, B1, ES2058446T, JP2209957, JP2881586B2

Abstract

A polyether-impression material comprising components (a) a polyether, which has at least two optionally substituted vinyl- and/or allyl-end groups, (b) an SiH component, (c) a platinum catalyst, and optionally (d) the usual additives characterized in that the SiH-component (b) can be obtained by the reaction of at least a bi-functional, or polyfunctional, e.g., trifunctional, allyl- or vinyl-hydrocarbon compound, the hydrocarbon radical of which, without taking account of the allyl- or vinyl-groups and the optionally present alkylene ether groups, has 6 to 30 C-atom and contains at least one aromatically unsaturated, heterocyclic, or cycloaliphatic ring, with at least one mole per vinyl- or allyl-group of at least a bifunctional, or polyfunctional,

e.g., trifunctional, SiH compound of the formula:  or  in which e=0 to 8, g=0 to 8, h=0 to 4 and R4 and R10 are the same or different, and are each H, methyl or ethyl, with the proviso that at least 1 and at the most 5 of R4 to R10 are H, wherein g and h cannot simultaneously be 0, and wherein at least the components (b) and (c) lie spatially separated from each other.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Offenl. gungsschrift
⑯ DE 38 38 587 A1

⑯ Aktenzeichen: P 38 38 587.2
⑯ Anmeldetag: 14. 11. 88
⑯ Offanlegungstag: 17. 5. 90

⑯ Int. Cl. 5:
A 61 K 6/10

C 08 K 5/54
C 08 K 3/08
C 08 K 3/10
C 08 L 71/02
A 61 C 9/00
// (C08J 3/24,
C08L 71:02,
C08K 5:54,3:08,3:10)
(C08K 3/10,
3:16)C07F 7/08

DE 38 38 587 A1

⑰ Anmelder:

Espe Stiftung & Co Produktions- und Vertriebs KG,
8031 Seefeld, DE

⑰ Vertreter:

Abitz, W., Dipl.-Ing.Dr.-Ing.; Morf, D., Dr.;
Gritschneider, M., Dipl.-Phys.; Frhr. von
Wittgenstein, A., Dipl.-Chem. Dr.phil.nat.,
Pat.-Anwälte, 8000 München

⑰ Erfinder:

Jochum, Peter, Dr.; Gasser, Oswald, Dr.; Zahler,
Wolf-Dietrich, Dr., 8031 Seefeld, DE; Lechner,
Günther, Dr., 8138 Frieding, DE; Guggenberger,
Rainer, Dr., 8031 Hechendorf, DE; Ellrich, Klaus, Dr.,
8031 Wörthsee, DE

⑯ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE 28 46 489 C2
DE 37 41 575 A1
DE 37 21 784 A1
DE 36 36 974 A1
DE-OS 30 11 020
DE 22 23 937 A
EP 2 31 420 A1

⑮ Polyether-Abformmaterial, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung

Beschrieben wird ein Polyether-Abformmaterial, enthal-
tend

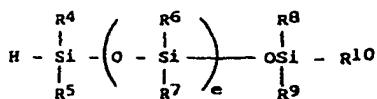
(a) mindestens einen Polyether, welcher mindestens zwei,
gegebenenfalls substituierte Vinyl- und/oder Allylendrup-
pen aufweist,

(b) eine SiH-Komponente,

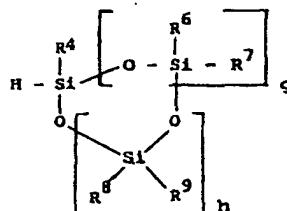
(c) mindestens einen Platinkatalysator,
und gegebenenfalls

(d) übliche Zusatzstoffe,

wobei die SiH-Komponente (b) erhältlich ist durch Umset-
zung einer mindestens bifunktionellen Allyl- oder Vinyl-Koh-
lenwasserstoffverbindung, deren Kohlenwasserstoffrest
ohne Berücksichtigung der Allyl- oder Vinylgruppen und
gegebenenfalls vorhandener Alkylenethergruppen 6-30 C-
Atome aufweist und der mindestens einen aromatisch, un-
gesättigten, heterocyclischen oder cycloaliphatischen Ring
enthält, mit mindestens einem Mol pro Vinyl- oder Allyl-
gruppe einer mindestens bifunktionellen SiH-Verbindung
der Formeln



oder



in welchen

e = 0 bis 8,

g = 0 bis 8,

h = 0 bis 4 und

R⁴ bis R¹⁰, die gleich oder verschieden sein können, H, Me-
thyl oder Ethyl bedeuten, wobei mindestens einer der Reste
R⁴ bis R¹⁰ und maximal 5 dieser Reste die Bedeutung von H
haben und g und h nicht gleichzeitig O sein können und wo-
bei mindestens die Komponenten (b) und (c) räumlich von-
einander getrennt vorliegen.

DE 38 38 587 A1

DE 38 38 587 A1

Beschreibung

- Zur Herstellung v n Zahnersatz im Dentallaboratorium ist ein Arbeitsmodell, welches die Zahn- und Kieferverhältnisse des Patienten so originalgetreu wie möglich wiedergibt, die wichtigste Voraussetzung. Hierzu wird zunächst vom Zahnarzt mittels sogenannter Abformmaterialien eine Negativform im Munde des Patienten hergestellt. Das anfänglich plastisch verformbare Abformmaterial wird dabei mit einem Abdrucklöffel in den Mund des Patienten eingeführt und erstarrt dort zu einem möglichst elastischen Material, das nach dem Herausnehmen die negative Form darstellt. Diese Abformung kann anschließend mit einem Modellmaterial ausgegossen werden und führt somit zum Arbeitsmodell.
- Hochpräzise elastische Abformmaterialien, die sich durch hohe Abformgenauigkeit, hohe Formbeständigkeit und gute Detailwiedergabe auszeichnen, sind beispielsweise Materialien auf Basis Agar-Agar, Polysulfid, Polyether oder die additionsvernetzenden Silikone. Bei den Polyethermaterialien werden aziridinhaltige Substanzen polymerisiert wie sie z. B. in den US-Patentschriften 34 53 242 und 40 93 555 beschrieben sind. Üblicherweise werden neben den aziridinhaltigen Verbindungen auch Füllstoffe, Farbstoffe und weitere Hilfsstoffe eingesetzt.
- Zur Initiierung der Polymerisationsreaktionen sind die aus der US-PS 41 67 618 bekannten Sulfoniumsalze gut geeignet.

Die Polyethermaterialien sind aufgrund ihres hydrophilen Verhaltens prädestiniert dazu, durch gutes Anfließverhalten auch im feuchten Mundmilieu die Zahnsituation im Mund so exakt wie möglich festzuhalten. Bei den additionsvernetzenden Silikonabformmaterialien wird die Härtung durch Reaktion eines Polysiloxans mit Vinylendgruppen mit einem Polysiloxan mit SiH-Endgruppen mittels bestimmter Platinkatalysatoren erreicht. Die so erhaltenen Abdrücke zeichnen sich durch sehr gute elastische Eigenschaften und hohe Lagerbeständigkeiten aus. Dagegen ist die Wiedergabegenaugkeit aufgrund des hydrophoben Charakters der Silikone nur als bedingt gut zu bezeichnen.

Zur Verbesserung des hydrophilen Verhaltens von Silikonabdruckmaterialien ist deswegen vorgeschlagen worden, den additionsvernetzenden Silikonabdruckmaterialien polyethoxylierte Oligosiloxane oder Perfluoralkanzusätze hinzuzufügen (z. B. WO 87/03001 oder EP-A 02 31 420). Diese Zusätze bewirken in der Tat eine Verbesserung des Kontaktwinkels eines Wassertropfens auf dem Abformmaterial. Die bessere Benetzbareit tritt jedoch mit einer deutlichen Zeitverzögerung ein, so daß sich diese Verbesserung auf das Anfließen im Munde nur ungenügend auswirkt.

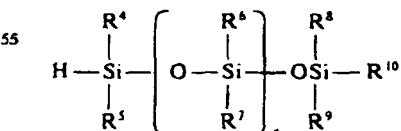
In der DE-A 37 41 575 sind härtbare Abformmaterialien beschrieben, die neben ungesättigten Polyethern mit endständigen Alkenylresten auch die Umsetzungsprodukte solcher substituierter Polyether mit Oligosiloxanresten mit mindestens zwei SiH-Gruppen im Molekül sowie Platinkatalysatoren als Hauptbestandteile enthalten. Sie sollen als Zahndruckmaterial Verwendung finden und verfügen über gute elastische und sehr hydrophile Eigenschaften. Die beschriebenen siloxanhaltigen SiH-Komponenten sind jedoch wegen ihrer starken Neigung zur Vernetzung schon während der Herstellung schwierig zu isolieren und die Lagerstabilität der diese enthaltenden Abformmaterialien ist aus diesem Grunde nur begrenzt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines elastischen und lagerstabilen additionsvernetzenden Polyether-Abformmaterials.

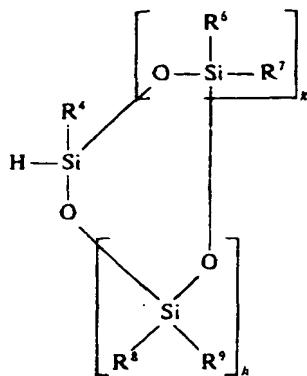
Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Polyether-Abformmaterial, enthaltend

- (a) mindestens einen Polyether, welcher mindestens zwei, gegebenenfalls substituierte Vinyl- und/oder Allylendgruppen aufweist,
 (b) eine SiH-Komponente,
 (c) mindestens einen Platinkatalysator und gegebenenfalls
 (d) übliche Zusatzstoffe,

das dadurch gekennzeichnet ist, daß die SiH-Komponente (b) erhältlich ist durch Umsetzung einer mindestens bifunktionellen Allyl- oder Vinyl-Kohlenwasserstoffverbindung, deren Kohlenwasserstoffreste ohne Berücksichtigung der Allyl- oder Vinylgruppen und gegebenenfalls vorhandener Alkylenethergruppen 6–30 C-Atome aufweist und der mindestens einen aromatisch ungesättigten, heterocyclischen oder cycloaliphatischen Ring enthält, mit mindestens einem Mol pro Vinyl- oder Allylgruppe einer mindestens bifunktionellen SiH-Verbindung der Formeln



oder



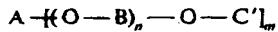
in welchen

 $e = 0$ bis 8 , $g = 0$ bis 8 , $h = 0$ bis 4 undR⁴ bis R¹⁰, die gleich oder verschieden sein können, H, Methyl oder Ethyl bedeuten, wobei mindestens einer der Reste R⁴ bis R¹⁰ und maximal 5 dieser Reste die Bedeutung von H haben und g und h nicht gleichzeitig 0 sein können, und wobei mindestens die Komponenten (b) und (c) räumlich voneinander getrennt vorliegen.

Das erfundungsgemäße Abformmaterial hat den Vorteil, daß die enthaltene SiH-Komponente nicht zum Vernetzen neigt und es daher eine zufriedenstellende Lagerstabilität aufweist. Außerdem hat es im Vergleich zu dem aus der DE-A 37 41 575 bekannten Abformmaterial ausgewogene hydrophile Eigenschaften, indem es einerseits sehr leicht durch Wasser benetzbar ist und damit ein gutes Anfließverhalten zeigt, andererseits aber in Anwesenheit von Wasser nur wenig zum Quellen neigt, d. h. dimensionsstabil bleibt.

Vorzugsweise ist die Allyl- oder Vinyl-Kohlenwasserstoffverbindung eine Allylether-, Vinylether-, Allylester- oder Vinylester-Kohlenwasserstoffverbindung.

Als Komponente (b) werden vorzugsweise SiH-Verbindungen der Formel



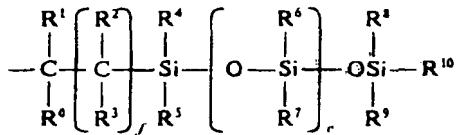
eingesetzt, in welcher

A einen geradkettigen oder verzweigten 2- bis 6wertigen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 30 C-Atomen, enthaltend mindestens einen aromatisch ungesättigten oder cycloaliphatischen Ring,

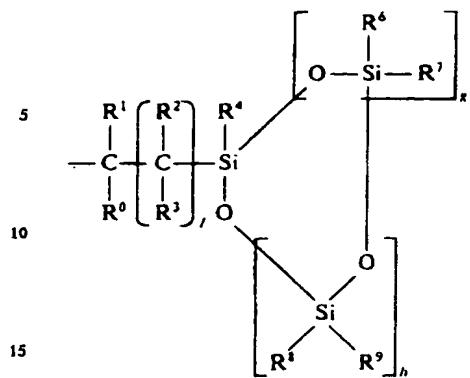
B einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 6 C-Atomen,

 $m = 2$ bis 6 , $n = 0$ bis 25 , und

C' die Reste



oder



- bedeuten, wobei
 20 R^0 bis R^3 , die gleich oder verschieden sein können,
 H , Methyl oder Ethyl und
 f 1 oder 2 bedeuten, und
 e, g, h und
 R^4 bis R^{10} die obige Bedeutung haben.
 25 Das erfindungsmäßige Polyether-Abformmaterial kann so beschaffen sein, daß alle Komponente (a), (b) und (c)
 räumlich voneinander getrennt vorliegen. Man kann aber auch die Komponenten (a) und (c) miteinander
 vermischen und die Komponente (b) hiervon getrennt halten. Bei einer anderen Ausgestaltung kann man einen
 Teil der Komponente (a) mit der Komponente (c) und getrennt hiervon den restlichen Teil der Komponente (a)
 mit der Komponente (b) vermischen und die beiden Teilmischungen räumlich voneinander getrennt halten. Kurz
 vor Gebrauch der Abformmaterialien werden dann die einzelnen Komponenten oder Teilmischungen miteinan-
 der vereinigt und gründlich vermischt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der oben genannten additionsvernetzenden
 Polyether-Abformmaterialien zur Herstellung von dimensionsstabilen Kieferabdrücken.

Als ungesättigte Polyether (a) können beispielsweise die Di- oder Polyallylether von Polyetherdi- oder
 35 -polyolen eingesetzt werden. Als Polyethermittelstück können beispielsweise die Polymeren von Ethylen- und Propylenoxid, Copolymeren aus Ethylen- und Propylenoxid sowie Copolymeren aus Ethylenoxid und Tetrahydro-
 furan verwendet werden. Die hieraus erhaltenen Polyetherdirole können dann z. B. mit Allyl- oder auch Vinyl-
 40 chlorid in an sich bekannter Weise zu den ungesättigten Polyethern (a) umgesetzt werden. Die ungesättigten Polyether haben vorzugsweise mittlere Molekulargewichte von 1000 bis 20 000, besonders bevorzugt von 1500 bis 10 000, ganz besonders bevorzugt von 2000 bis 7000. Geeignete ungesättigte Polyether sind in der oben erwähnten DE-A 37 41 575 beschrieben, deren Offenbarung hier insoweit mitumfaßt sein soll.

Komponente (b) des erfindungsgemäßen Abformmaterials ist eine durch Siloxanreste substituierte aromati-
 sche oder cycloaliphatische Verbindung. In der obigen Formel für die SiH-Verbindung ist der Rest A vorzugs-
 weise ein zweiwertiger 1,4-Phenylen-, 2,7-Naphthylen-, 4,4'-Isopropylendiphenylen-, 4,4'-Biphenylen-, Phtha-
 45 loyl-, Terephthaloyl- oder Tricyclo-[5.2.1.0^{2,6}]-decan-3,8-dimethylenrest.

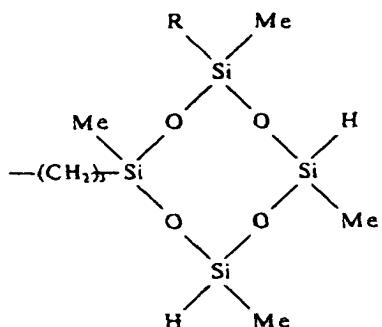
Rest B ist vorzugsweise ein Ethylen- oder ein Propylenrest, m ist vorzugsweise 2 bis 4, besonders bevorzugt 2, n ist vorzugsweise 0 bis 10, besonders bevorzugt 0 bis 3.

Im Rest C' sind die Reste R^0 bis R^3 vorzugsweise H oder Methyl, besonders bevorzugt H, und die Reste gleich.
 f ist vorzugsweise 2, R^4 und R^5 sind vorzugsweise Methyl. R^6 ist vorzugsweise H, R^7 und R^9 sind vorzugsweise
 50 Methyl, R^8 und R^{10} sind vorzugsweise H. e ist vorzugsweise 0 bis 5, bevorzugt 1 bis 3. g ist vorzugsweise 1 bis 4 und h ist vorzugsweise 1 bis 2. Besonders bevorzugt sind Reste C' der folgenden Formeln:



55 und folgender Formel:

DE 38 38 587 A1



R = H oder Me

Gut geeignet sind beispielsweise auch die Umsetzungsprodukte von Triallyl-triazin-trion mit mindestens der 3fachen molaren Menge einer mindestens bifunktionellen SiH-Verbindung der oben angegebenen Formeln.
Besonders bevorzugt sind Verbindungen der folgenden Formeln

5

10

15

20

25

30

35

40

45

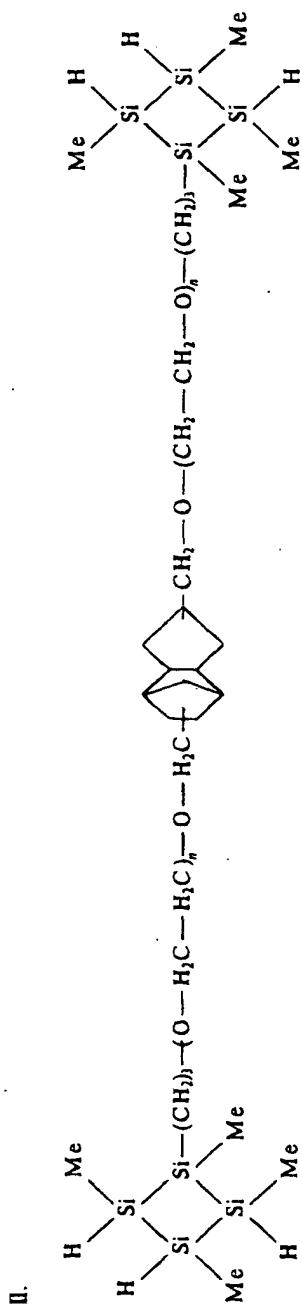
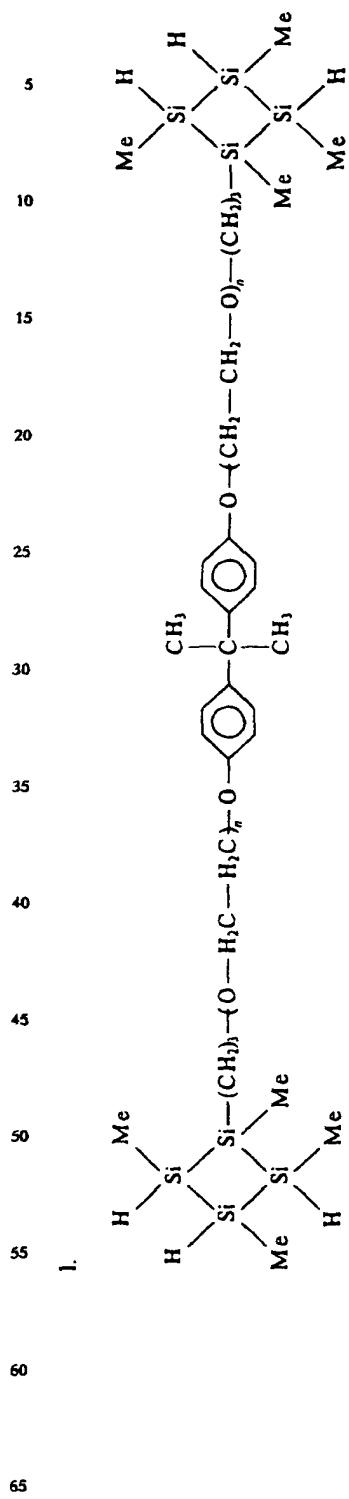
50

55

60

65

DE 38 38 587 A1



DE 38 38 587 A1

in welchen n 0, 1, 2 oder 3 ist.

Die siloxansubstituierten aromatischen oder cycloaliphatischen Verbindungen können nach üblichen Methoden oder auch analog der DE-OS 37 41 575 hergestellt werden. Zweckmäßigerweise erfolgt die Herstellung durch Umsetzung einer di- oder polyallyl- bzw. -vinylaromatischen Verbindung mit einem Polyorganosiloxan, welches mindestens zwei SiH-Gruppen enthält, unter Verwendung eines Platinkatalysators in einem Mol-Verhältnis von mindestens zwei SiH-Gruppen auf eine Allyl- bzw. Vinylgruppe. Geeignete Ausgangssubstanzen sind beispielsweise die Diallylether des Bisphenol A, des ethoxylierten Bisphenol A und des Bishydroxymethyl-tricyclo-[5.2.1.0^{2.6}]-decans sowie auch die Diallylester der Phthal- und Terephthalsäure. Der eingesetzte Katalysator muß zur Herstellung lagerstabiler Pasten entfernt werden, was geeigneterweise durch Adsorption an Kieselgel, Kieselgur oder ähnlichem geschehen kann.

Als Katalysator (c) können alle Katalysatoren, die die Hydrosilylierung einleiten, verwendet werden. Geeignet ist beispielsweise feinverteiltes Platin, Chloroplatinsäure oder Platinkomplexe. Es eignen sich ferner auch alle anderen Verbindungen, die zur Herstellung additionsvernetzender Silikone bekannt sind. Geeignete Platinkomplexe sind Platinumfinkomplexe, so z. B. das Umsetzungprodukt von Chloroplatinsäure mit einem vinylgruppenhaltigen Polysiloxan.

Das Mol-Verhältnis der Komponente (a) zur Komponente (b) ist zweckmäßigerweise so zu wählen, daß pro 1 Mol ungesättigten Rest 1 bis 10 Mol SiH-Gruppen, vorzugsweise 1,5 bis 3 Mol SiH-Gruppen, vorliegen.

Die eingesetzte Menge an Platinkatalysator (c) beträgt vorzugsweise 0,1 ppm bis 5000 ppm, insbesondere 0,1 bis 1000 ppm, bezogen auf das Gesamtgewicht an Komponente (a) und (b).

Zum Einstellen der Verarbeitungsbedingungen, insbesondere der Fließfähigkeit und Härte der fertigen Abformung, enthält das Abformmaterial gegebenenfalls übliche anorganische und/oder organische Füllstoffe. Geeignete anorganische Füllstoffe sind z. B. pyrogenes Siliciumdioxid, Kieselgur, Kieselgel, Quarzpulver, gemahlene Glasfasern, Titandioxid, Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, Calciumcarbonat und Glimmer. Die Kornverteilung der eingesetzten Füllstoffe wird vorzugsweise so gewählt, daß keinerlei Füllstoffe mit Korngrößen $> 50 \mu\text{m}$ enthalten sind; vorzugsweise beträgt die maximale Korngröße $25 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt $5 \mu\text{m}$. Je nach Einsatzzweck beträgt die Menge an Füllstoffen 0 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Abformmaterials.

Die Füllstoffe können beschichtet sein. Vorteilhaft sind silanbeschichtete Füllstoffe. Als Silane eignen sich die bekanntlich zur Beschichtung von Füllstoffen eingesetzten Silane. Besonders geeignet sind z. B. Hexamethyl-disilazan und Divinyltetramethyl-disilazan.

Weiterhin kann das erfundungsgemäße Gemisch Zusatzstoffe wie Weichmacher, Pigmente, Antioxidationsmittel, Trennmittel u. ä. enthalten. Als Weichmacher geeignet sind Verbindungen wie Tributylcitrat, Dibenzyltoluol, Polyethylenoxide sowie die Copolymeren aus Ethylen- und Propylenoxid. Die Menge an Weichmacher beträgt vorzugsweise 0 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse.

Da die Zahl der SiH-Gruppen zur Gewährleistung einer schnellen Abbindung im Verhältnis zur Menge an ungesättigten Resten im härtbaren Abformmaterial relativ groß ist, kann als Nebenprodukt bei der Abbindung Wasserstoffgas frei werden. Um dadurch nicht die Dimensionsstabilität zu beeinflussen, wird vorzugsweise ein Absorber für Wasserstoffgas eingesetzt. Geeignet sind Metallpulver aus Palladium, Platin, Nickel, Magnesium oder Zink; besonders geeignet sind mit solchen Metallen versehene Trägermaterialien, beispielsweise mit Palladium beschichtetes Kieselgel oder mit Palladium beschichtetes Calciumcarbonat.

1. Herstellungsbeispiel

Zu 7,92 g Bisallyloxyethylether von Bisphenol-A (20 mMol) werden 7 mg Hexachloroplatinsäure hinzugefügt und der Ansatz 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, bis sich der größte Teil der Hexachloroplatinsäure gelöst hat. Anschließend werden 9,6 g Tetramethylcyclotetrasiloxan (40 mMol) bei Raumtemperatur langsam hinzugeropft. Dabei erwärmt sich die Mischung innerhalb von 20 Minuten auf eine Temperatur von 55°C. Es wird so lange weitergerührt, bis sich die Mischung wieder auf eine Temperatur von 30°C abgekühlt hat und dann wird weitere 2 Stunden gerührt. Anschließend wird über Kieselgur von wenige schwarzem Niederschlag abgesaugt und 10 g einer Verbindung 1 erhalten.

Beispiel 1

Zu 0,27 g von Verbindung 1 werden 1 g des Diallylethers eines Polypropylenglycols mit einem mittleren Molekulargewicht 2000 und 0,2 g einer Platinkatalysatorlösung, bestehend aus 0,1% Hexachloroplatinsäure in Divinyltetramethyldisiloxan, hinzugefügt und die erhaltene Mischung gerührt. Nach ca. 2½ Minuten setzt die Abbindung ein und ist nach ca. 6 Minuten abgeschlossen. Es wird dabei ein fester Gummi erhalten, der über sehr gute elastische Eigenschaften verfügt und hervorragende Reißfestigkeiten hat.

Das Abformmaterial ist sowohl vor als auch nach der Abbindung gut von Wasser benetzbar, ohne dabei nennenswerte Mengen Wasser aufzunehmen.

2. Herstellungsbeispiel

Wie in Herstellungsbeispiel 1 beschrieben, werden jeweils 20 mMol in der Tabelle 1 angegebenen Diallylverbindungen mit 7 mg Hexachloroplatinsäure und 9,6 g Tetramethylcyclotetrasiloxan zu den in Tabelle 1 angegebenen SiH-Verbindungen umgesetzt. Die Charakterisierung der Produkte erfolgt anhand ihrer FTIR-Spektren. Die SiH-Schwingung des Edukts Tetramethylcyclotetrasiloxan ist bei 2173 cm^{-1} zu sehen. Die Wellenzahlen der erfundungsgemäßen SiH-Verbindungen sind nachfolgend in Tabelle 1 angegeben. Die Vollständigkeit der Um-

DE 38 38 587 A1

setzung lässt sich in einfacher Weise durch NMR-Spektroskopie verfolgen. Das breite Multiplet der Allylgruppe bei 5,0 bis 6,3 ppm verschwindet bei vollständiger Umsetzung ganz.

Tabelle 1

5	Allylverbindung	Menge (g)	Ausbeute SiH-Verbindung (g)	IR-Spektrum der SiH-Verbindung (SiH-Schwingung)
10	4,4'-Bis-(allyloxyethyl-ethoxy)-2,2-diphenylpropan	13,4	18	2171 cm ⁻¹
	4,4'-Bis-(allyloxy)-2,2-diphenylpropan	6,16	6,5	2168 cm ⁻¹
	Phthalsäurediallylester	4,93	11	2168 cm ⁻¹

15 Beispiel 2

Die gemäß 2. Herstellungsbeispiel erhaltenen Verbindungen werden, wie in Beispiel 1 beschrieben, mit dem Diallylether eines Polypropylenglykols mit einem mittleren Molekulargewicht 2000 und dem Platinkatalysator, enthaltend 0,1 Gew.-% Hexachloroplatinsäure in Divinyltetramethyldisiloxan, umgesetzt. In jedem Fall setzt die Abbindung nach 2½ Minuten ein und ist nach ca. 6 Minuten abgeschlossen. Die erhaltenen Gummis verfügen über hervorragende Reißfestigkeiten und Elastizitäten.

Das Abformmaterial ist sowohl vor als auch nach der Abbindung gut von Wasser benetzbar, ohne dabei nennenswerte Mengen Wasser aufzunehmen.

25 Beispiel 3

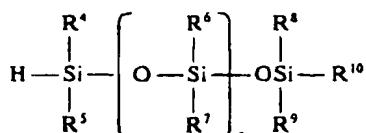
Aus 2,3 g H₂PtCl₆ × 6 H₂O und 11,5 g Tributylcitrat wird durch Röhren bei 100°C während 5 Minuten eine homogene Lösung erhalten. Diese Lösung lässt man auf 50°C abkühlen und gibt 13,8 Gewichtsteile Divinyltetramethyldisiloxan hinzu, erhitzt wieder auf 100°C und röhrt für weitere 5 Minuten bei 100°C. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur erhält man eine klare Katalysatorlösung. 0,01 Gewichtsteile dieser Katalysatorlösung werden mit 2 Gewichtsteilen des Diallylethers eines Polypropylenglykols mit einem mittleren Molekulargewicht 2000 sowie 0,02 Gewichtsteilen Palladium auf Calciumcarbonat und 0,9 Gewichtsteilen silanisierter pyrogener Kiesel säure zu einer standfesten Katalysatorpaste verknnet.

0,64 Gewichtsteile des oben beschriebenen Diallylethers werden mit 0,47 Gewichtsteilen des im Herstellungsbeispiel 2 beschriebenen Umsetzungsproduktes aus Tetramethylcyclotetrasiloxan und 4,4-Bis-(allyloxy)-2,2-diphenylpropan sowie 1,9 Gewichtsteilen eines mit Stearinsäure beschichteten Calciumcarbonate zu einer standfesten Basispaste verknnet.

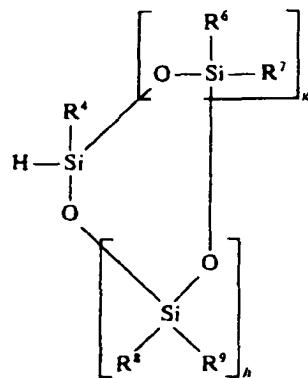
Katalysatorpaste und Basispaste werden in gleichen Gewichtsteilen miteinander vermischt. Nach 2 Minuten 45 Sekunden setzt die Abbindung ein und ist nach ca. 8 Minuten abgeschlossen. Die frisch vermeingte Paste verfügt über eine hervorragende Standfestigkeit, läuft nicht aus einem Abformlöffel und lässt sich trotzdem leicht mit einer Elastomerspritze für Dentalabdruckmassen gut um Zähne herum applizieren. Das Material weist nach 30 Minuten eine Shorehärte A von 43 auf, die elastische Verformung beträgt nach 60 Minuten 8% und die bleibende Deformation nach 60 Minuten 0,5%. (Die Meßwerte wurden analog ADA 19 für dentale Abformmassen bestimmt.) Das Abformmaterial ist sowohl vor als auch nach der Abbindung gut von Wasser benetzbar, ohne dabei durch Wasseraufnahme zu quellen.

Patentansprüche

- 50 1. Polyether-Abformmaterial, enthaltend
 (a) mindestens eine Polyether, welcher mindestens zwei gegebenenfalls substituierte Vinyl- und/oder Allylengruppen aufweist,
 (b) eine SiH-Komponente,
 (c) mindestens einen Platinkatalysator, und gegebenenfalls
 (d) übliche Zusatzstoffe,
 dadurch gekennzeichnet, daß die SiH-Komponente (b) erhältlich ist durch Umsetzung einer mindestens bifunktionellen Allyl- oder Vinyl-Kohlenwasserstoffverbindung, deren Kohlenwasserstoffrest ohne Berücksichtigung der Allyl- oder Vinylgruppen und gegebenenfalls vorhandener Alkylenethergruppen 6–30 C-Atomen aufweist und der mindestens einen aromatisch ungesättigten, heterocyclischen oder cycloaliphatischen Ring enthält, mit mindestens einem Mol pro Vinyl- oder Allylgruppe einer mindestens bifunktionellen SiH-Verbindung der Formeln



oder



5

10

15

20

in welchen

e = 0 bis 8,

g = 0 bis 8,

h = 0 bis 4 und

R⁴ bis R¹⁰, die gleich oder verschieden sein können,

H, Methyl oder Ethyl bedeuten, wobei mindestens einer der Reste R⁴ bis R¹⁰ und maximal 5 dieser Reste die Bedeutung von H haben und g und h nicht gleichzeitig 0 sein können und wobei mindestens die Komponenten (b) und (c) räumlich voneinander getrennt vorliegen.

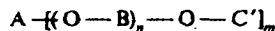
2. Polyether-Abformmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Allyl- oder Vinyl-Kohlenwasserstoffverbindung eine Allylether-, Vinylether-, Allylester- oder Vinylester-Kohlenwasserstoffverbindung ist.

3. Polyether-Abformmaterial nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (b) eine SiH-Verbindung der Formel

25

30

35



ist, in welcher

A einen geradkettigen oder verzweigten 2- bis 6wertigen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 30 C-Atomen, enthaltend mindestens einen aromatisch ungesättigten oder cycloaliphatischen Ring,

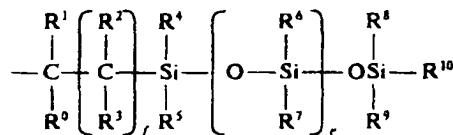
40

B einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 6 C-Atomen,

m = 2 bis 6,

n = 0 bis 25, und

C' die Reste



45

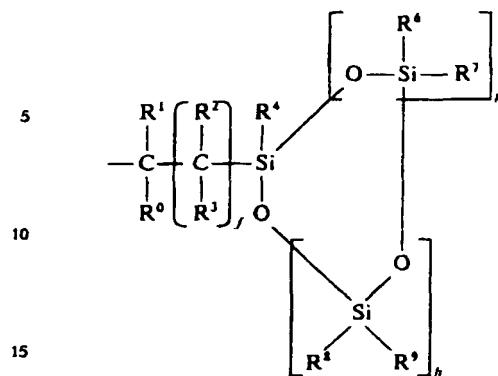
50

oder

55

60

65



bedeuten, wobei

R⁰ bis R³, die gleich oder verschieden sein können,

H, Methyl oder Ethyl und

f1 oder 2 bedeuten, und

e.g. h und R^4 bis R^{10} die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzen.

4. Polyether-Abformmaterial nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der in Anspruch 1 genannte, ohne Berücksichtigung der Allyl- oder Vinylether- oder -estergruppen und gegebenenfalls vorhandener weiterer Alkylengethergruppen verbleibende Kohlenwasserstoffrest und/oder der in der Formel für die SiH-Verbindung von Anspruch 2 dargestellte Rest A einen 2wertigen 1,4-Phenyl-, 2,7-Naphthyl-, 4,4'-Isopropylidendifenylen-, 4,4'-Biphenylylen-, Phthaloyl-, Terephthaloyl- oder Tricyclo-[5.2.1.0^{2,6}]decan-3,8-dimethylenrest bedeuten.

30 5. Polyether-Abformmaterial nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis von Komponente (a) zu Komponente (b) so eingestellt wird, daß pro 1 Mol ungesättigten Rest des Polyethers (a) 1 bis 10 Mol, vorzugsweise 1,5 bis 3 Mol, SiH-Gruppen der SiH-Komponente (b) vorliegen.
 6. Polyether-Abformmaterial nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Platinenkatalysator

a. Polyether-Abiorientiermaterial nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Tor (c) in Form von feinverteiltem Platin, Chloroplatinsäure oder Platinkomplexen vorliegt.

35 7. Polyether-Abformmaterial nach den Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an Platinatalysator (c) 0,1 ppm bis 5000 ppm, vorzugsweise 0,1 bis 1000 ppm, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (a) und (b), beträgt.

8. Verfahren zur Herstellung des Polyether-Abformmaterials nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass

40 Wichtig ist, daß die Mischung nach dem Prinzip des *mix et separa* gezeichnet, daß man die Komponenten (a) und (c) miteinander vermischt und die Komponente (b) von der Mischung räumlich getrennt hält.

9. Verfahren zur Herstellung des Polyether-Abformmaterials nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Teil der Komponente (a) mit der Komponente (c) und getrennt hiervon den restlichen Teil der Komponente (a) mit der Komponente (b) vermischt und beide Teilmischungen räumlich voneinander getrennt hält.

45 10. Verwendung des Polyether-Abformmaterials nach den Ansprüchen 1 bis 7 zur Herstellung von dimensionsstabilen Kieferabdrücken.

50

55

60

65